

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11271985 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 10 . 99**

(51) Int. Cl
G03F 7/42
H01L 21/027
H01L 21/308

(21) Application number: **10098318**

(22) Date of filing: **25 . 03 . 98**

(71) Applicant: **NAGASE DENSHI KAGAKU KK**

(72) Inventor: **NISHIJIMA YOSHITAKA**
KOTANI TAKESHI

(54) **RESIST REMOVING AGENT COMPOSITION AND ITS USE METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove a resist residue with high performance which is produced when wirings are formed in the production of a semiconductor element circuit or the like, and to obtain excellent Al corrosion preventing property.

SOLUTION: This resist removing agent compsn. essentially

consists of at least either 1,8-diaza-bicyclo(5,4,0)undecene-7 (DBU) or 1,5-diaza-bicyclo(4,3,0) nonene-5 (DBN), and hydrogen fluoride, water-soluble org. solvent and water. The amt. of at least either DBU or DBN is controlled to 0.1 to 30 wt.%, and amts. of hydrogen fluoride, water-soluble org. solvent and water are controlled to 0.1 to 10 wt.%, 10 to 70 wt.%, and 10 to 89.9 wt.%, respectively.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-271985

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/42

G 0 3 F 7/42

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/308

E

21/308

21/30

5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-98318

(22) 出願日 平成10年(1998)3月25日

(71) 出願人 000110516

ナガセ電子化学株式会社

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

(72) 発明者 西嶋 佳孝

兵庫県龍野市龍野町中井236 ナガセ電子
化学株式会社兵庫工場内

(72) 発明者 小谷 武

兵庫県龍野市龍野町中井236 ナガセ電子
化学株式会社兵庫工場内

(74) 代理人 弁理士 塩出 真一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 レジスト剥離剤組成物及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子回路等の製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣を高性能で除去するとともに、優れたA I 防食性を発揮させる。

【解決手段】 1, 8-ジアザ-ビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU) 及び1, 5-ジアザ-ビシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 (DBN) の少なくともいずれかと、フッ化水素と、水溶性有機溶剤と、水とを主成分とするレジスト剥離剤組成物。DBU及びDBNの少なくともいずれかの含有量を0. 1~30wt%、フッ化水素の含有量を0. 1~10wt%、水溶性有機溶剤の含有量を10~70wt%、水の含有量を10~89. 8wt%とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1, 8-ジアザービシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 及び 1, 5-ジアザービシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 の少なくともいずれかと、フッ化水素と、水溶性有機溶剤と、水とを主成分とすることを特徴とするレジスト剥離剤組成物。

【請求項 2】 1, 8-ジアザービシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 及び 1, 5-ジアザービシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 の少なくともいずれかの含有量が 0.1 ~ 30 wt %、フッ化水素の含有量が 0.1 ~ 10 wt %、水溶性有機溶剤の含有量が 10 ~ 70 wt %、水の含有量が 10 ~ 89.8 wt % である請求項 1 記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 3】 半導体基板上又は液晶用ガラス基板上に配線を形成する場合に生成するレジスト残渣を、請求項 1 又は 2 記載のレジスト剥離剤組成物を用いて剥離・除去することを特徴とするレジスト剥離剤組成物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の製造に用いられるフォトリソレジスト剥離剤組成物及びその使用方法、詳しくは、半導体基板上又は液晶用ガラス基板上に配線を形成するときに生成するレジスト残渣の除去性能と、基板のアルミニウム防食性との両方を向上させるフォトリソレジスト剥離剤組成物及びその使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 剥離剤組成物は、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の製造に用いられるフォトリソレジストを剥離する際に用いられる。半導体素子回路又は付随する電極部の製造は、以下のように行われる。まず、シリコン、ガラス等の基板上に金属膜を CVD やスパッタ等の方法で積層させる。その上面にフォトリソレジストを膜付けし、それを露光、現像等の処理でパターン形成する。パターン形成されたフォトリソレジストをマスクとして金属膜をエッチングする。その後、不要となったフォトリソレジストを剥離剤組成物を用いて剥離・除去する。その操作を繰り返すことで素子の形成が行われる。

【0003】 従来、剥離剤組成物としては、有機アルカリ、無機アルカリ、有機酸、無機酸、極性溶剤等の単一溶剤、これらの混合溶液、又はこれらの水溶液が用いられている。また、半導体素子回路等の製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣を除去するために、アルキルアミン及びアルキルアンモニウム水酸化物の少なくともいずれかと、有機溶剤と、水とを主成分とするレジスト剥離剤組成物も良く知られている。

【0004】 さらに、フッ化水素酸と各種アミンとの混合物が半導体基板製造工程又は液晶用ガラス基板製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣除去に有

効であることが知られている。例えば、特開平 8-202052 号公報には、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、水溶性有機溶媒及び防食剤を含有するレジスト剥離液組成物が記載されている。また、特開平 9-197681 号公報には、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、水溶性有機溶媒及び水を含有し、水素イオン濃度 (pH) が 5 ~ 8 であるレジスト用剥離液組成物が記載されている。

【0005】 また、特開平 7-201794 号公報には、半導体装置製造工程において生成する保護堆積膜を、第四級アンモニウム塩とフッ素化合物を含有する水溶液、又は第四級アンモニウム塩とフッ素化合物に、アミド類、ラクトン類、ニトリル類、アルコール類、エステル類から選ばれた有機溶媒を含有する水溶液からなる半導体装置洗浄剤を用いて剥離することが記載されている。また、特開平 7-271056 号公報には、有機カルボン酸アンモニウム塩又は有機カルボン酸アミン塩、及びフッ素化合物を含有する水溶液からなるフォトリソレジスト用剥離液が記載されている。さらに、特開平 9-62013 号公報には、フッ素化合物及びペタイン化合物と、アミド類、ラクトン類、アルコール類から選ばれた一種以上の有機溶剤を含む半導体装置用洗浄剤が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 レジスト剥離剤組成物は、レジスト残渣除去性に優れており、かつ、基板上に形成されたアルミニウム、アルミニウム合金等の導電性金属膜の腐食が良好に防止できることが要求される。しかし、アミンとフッ化水素と水溶性有機溶剤と水とからなるレジスト剥離剤組成物において、アミンとして上記公報に記載されているアミンを用いても、残渣除去性とアルミニウム防食性の両方を満足させることができないが (後述の比較例 1 ~ 32、表 2 及び表 3 参照)、アミンとして 1, 8-ジアザービシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (以下、DBU と記すこともある) 又は 1, 5-ジアザービシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 (以下、DBN と記すこともある) を用いた場合に、際立って優れた効果が奏せられること、すなわち、残渣除去性とアルミニウム防食性の両方を満足させることができることを、本発明者は見出した。

【0007】 本発明は上記の知見に基づいてなされたもので、本発明の目的は、半導体素子回路等の製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣を高性能で除去すると同時に、基板上のアルミニウムの腐食を良好に防止することができるレジスト剥離剤組成物及びその使用方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明のレジスト剥離剤組成物は、1, 8-ジアザービシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU)

及び 1, 5-ジアザーピシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 (DBN) の少なくともいずれかと、フッ化水素 (HF) と、水溶性有機溶剤と、水とからなることを特徴としている。本発明のレジスト剥離剤組成物において、フッ化水素の代りに、フッ化水素 50~60wt% の水溶液である市販のフッ化水素酸を用いてもよい。また、防食剤等の添加剤を加える場合もある。

【0009】上記のレジスト剥離剤組成物において、1, 8-ジアザーピシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU) 及び 1, 5-ジアザーピシクロ (4, 3, 0) ノネン-5 (DBN) の少なくともいずれかの含有量が 0.1~30wt%、望ましくは 0.1~5.0wt%、フッ化水素の含有量が 0.1~10wt%、望ましくは 0.1~5.0wt%、水溶性有機溶剤の含有量が 10~70wt%、望ましくは 10~50wt%、水の含有量が 10~89.8wt%、望ましくは 50~80wt% である。DBU 又は DBN、及びフッ化水素の含有量が前記範囲未満の場合は、残渣の除去性が低下し、前記範囲を超える場合は、金属、とくに腐食され易い Al、Al-Si、Al-Si-Cu 等の金属を腐食するので好ましくない。また、水溶性有機溶剤の含有量が前記範囲未満の場合は、有機膜の剥離が不十分であり、前記範囲を超える場合は、他の成分の含有量が低下するため、残渣の除去性が低下する。また、水の含有量が前記範囲未満の場合は、残渣の除去性が不十分であり、前記範囲を超える場合は、金属、とくに腐食され易い Al、Al-Si、Al-Si-Cu 等の金属を腐食するので好ましくない。

【0010】本発明のレジスト剥離剤組成物に使用する水溶性有機溶剤は、フッ化水素酸と混和性のある有機溶媒であればよく、従来の有機アミン系剥離液に使用された水溶性有機溶媒が使用できる。前記水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス (2-ヒドロキシエチル) スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエ

ーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルジグリコール: BDG)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、アリルエチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、
10 プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル等
20 の多価アルコール類及びその誘導体が挙げられる。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (ブチルジグリコール: BDG)、プロピレングリコールモノメチルエーテルがレジスト残渣除去性及び Al 防食性に優れ好ましい。

【0011】本発明のレジスト剥離剤組成物の使用方法は、半導体基板上又は液晶用ガラス基板上に配線を形成する場合に生成するレジスト残渣を、上記の本発明のレジスト剥離剤組成物を用いて剥離・除去することを特徴としている。

【0012】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例 1~9、比較例 1~32

シリコン酸化膜上に TiN/Ti/TiN/Al-Cu/TiN を膜付けした基板を、パターンニングされたレジストをマスクとして Cl₂ と BCl₃ を用いてドライエッチングし、続いて酸素と水を用いてアッシングした時に配線側壁又は上部に生成するレジスト残渣を剥離対象物とした。この剥離対象物を下記の剥離条件で処理した。すなわち、この剥離対象物を表 1 (実施例 1~9)、表 2 (比較例 1~16)、表 3 (比較例 17~32) に示す組成に調製された剥離剤組成物中に 24℃ で 1 分間浸漬した後、純水中に 24℃ で 5 分間浸漬し、さらに、純水中に 24℃ で 5 分間浸漬し、最後に純水をエアガンで吹き飛ばした。走査電子顕微鏡 (SEM) にて残渣除去の程度及びアルミニウム腐食の程度を観察し、残渣除去性及びアルミニウム防食性を比較した。結
50

果を表1～表3に示す。表の残渣除去性の欄において、○印は「残渣なし」、△印は「処理前より残渣は除去できているが残渣が残っている」、×印は「処理前の残渣の状態と同じ」を示している。また、表のA1防食性の

* 欄において、○印は「腐食なし」、△印は「配線が細る」、×印は「配線が極端に細る」を示している。

【0013】

* 【表1】

	剥離処理温度 (°C)	剥離剤組成 (wt%)													残渣除去性	A1防食性
		MEA	NH ₃	TMAH	DEA	EAE	DEAE	MAE	DMAE	DBU	DBN	HF	水	BDG		
実施例1	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0.13	80.00	18.87	○	○
実施例2	30	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0.13	80.00	18.87	○	○
実施例3	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0.03	80.00	18.97	○	○
実施例4	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0.07	80.00	18.93	○	○
実施例5	24	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0.16	80.00	18.84	○	○
実施例6	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0.13	80.00	18.87	○	○
実施例7	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0.13	80.00	18.87	○	○
実施例8	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.82	0.13	80.00	19.05	○	○
実施例9	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.82	0.13	80.00	19.05	○	○

【0014】

※20※【表2】

	剥離処理温度 (°C)	剥離剤組成 (wt%)													残渣除去性	A1防食性
		MEA	NH ₃	TMAH	DEA	EAE	DEAE	MAE	DMAE	DBU	DBN	HF	水	BDG		
比較例1	24	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例2	30	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	×	○
比較例3	24	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.47	△	○
比較例4	30	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.47	△	○
比較例5	24	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例6	30	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例7	24	0	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.76	△	○
比較例8	30	0	0.11	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.76	○	△
比較例9	24	0	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	○	×
比較例10	30	0	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	×	○
比較例11	24	0	0	0.59	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.28	×	○
比較例12	30	0	0	0.59	0	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.28	○	×
比較例13	24	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例14	30	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例15	24	0	0	0	0.48	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.39	△	○
比較例16	30	0	0	0	0.48	0	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.39	○	×

【0015】

【表3】

	剥離処理温度 (°C)	剥離剤組成 (wt%)													残渣除去性	A1防食性
		MEA	NI ₂	TMAH	DEA	BAE	DEAE	MAE	DMAE	DBU	DBN	HF	水	BDG		
比較例17	24	0	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	×	○
比較例18	30	0	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例19	24	0	0	0	0	0.58	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.29	△	○
比較例20	30	0	0	0	0	0.58	0	0	0	0	0	0.13	80.00	19.29	△	○
比較例21	24	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	×	○
比較例22	30	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例23	24	0	0	0	0	0	0.76	0	0	0	0	0.13	80.00	19.11	△	○
比較例24	30	0	0	0	0	0	0.76	0	0	0	0	0.13	80.00	19.11	△	○
比較例25	24	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例26	30	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例27	24	0	0	0	0	0	0	0.49	0	0	0	0.13	80.00	19.38	△	○
比較例28	30	0	0	0	0	0	0	0.49	0	0	0	0.13	80.00	19.38	△	○
比較例29	24	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例30	30	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0.13	80.00	18.87	△	○
比較例31	24	0	0	0	0	0	0	0	0.58	0	0	0.13	80.00	19.29	△	△
比較例32	30	0	0	0	0	0	0	0	0.58	0	0	0.13	80.00	19.29	△	○

【0016】表において、MEAはモノエタノールアミン、TMAHはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、DEAはジエチルアミン、BAEはエチルアミノエタノール、DEAEはジエチルアミノエタノール、MAEはメチルアミノエタノール、DMAEはジメチルアミノエタノール、DBUは1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、DBNは1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5、BDGはブチルジグリコール(ジエチレングリコールモノブチルエーテル)を示している。表から、DBU又はDBNを含まない剥離剤組成物(比較例1~32)は残渣除去性とA1防食性のいずれかに問題があるが、DBU又はDBNのいずれかを含む剥離剤組成物は、残渣除去性とA1防食性の両方が優れていることがわかる。

【0017】つぎに、本発明の剥離剤組成物の使用方法の一例について説明する。半導体基板上又は液晶用ガラス基板上に金属薄膜をCVDやスパッタ等により形成させる。その上面にフォトリソistを膜付けした後、露

光、現像等の処理でパターン形成する。パターン形成されたフォトリソistをマスクとして金属薄膜をエッチングする。その後、不要となったフォトリソistをアッシングし、その時生成する残渣を本発明の剥離剤組成物を用いて剥離・除去して配線等が形成された半導体素子が製造される。

【0018】

【発明の効果】本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) レジスト剥離剤組成物に1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)及び1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5(DBN)の少なくともいずれかを含ませることで、半導体素子回路等の製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣を高性能で除去することができるとともに、基板上のアルミニウム等の金属薄膜の腐食を良好に防止することができる。